

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
27 mars 2003 (27.03.2003)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 03/026048 A1

(51) Classification internationale des brevets^{*} : H01M 4/96,
8/10, B01J 21/18, C04B 38/00, C08G 8/22, C08J 3/075,
9/28, H01M 4/88, 4/86

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP02/08073

(22) Date de dépôt international : 18 juillet 2002 (18.07.2002)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
01/202852.7 26 juillet 2001 (26.07.2001) EP

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : UNI-
VERSITE DE LIEGE [BE/BE]; Interface Entreprises
Université, Antheuins, Nicole, Quai Van Beneden 25,
B-4020 Liege (BE).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : PIRARD,
Jean-Paul [BE/BE]; Rue de Gaillarmon 68, B-4032 Ch-
nee (BE). PIRARD, René [BE/BE]; Rue Schmerling 23,
B-4000 Liege (BE). JOB, Nathalie [BE/BE]; Quai Gloe-
sener 1/52, B-4020 Liege (BE).

(74) Représentant commun : UNIVERSITE DE LIEGE;
Interface Entreprises Université, Antheuins, Nicole, Quai
Van Beneden 25, B-4020 Liege (BE).

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,

MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI,
SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN,
YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet
eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), brevet
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, NI, SD, TD, TG).

Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

— relative au droit du déposant de demander et d'obtenir un
brevet (règle 4.17.ii) pour les désignations suivantes AE,
AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG,
KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD,
SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ,
VN, YU, ZA, ZM, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW,
MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurAsian (AM,
AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT,
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE,
IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF,
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, NI, SD, TD, TG)
— relative au droit du déposant de revendiquer la priorité
de la demande antérieure (règle 4.17.iii) pour toutes les
désignations

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrévia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

(54) Title: POROUS CARBON MATERIAL

(54) Titre : MATERIAU CARBONE POREUX

(57) Abstract: The invention concerns a method for preparing an organic gel metal-doped or not comprising a mixture in a solvent of an hydroxylated benzene with an aldehyde to form a gel whereof the texture is regulated by adjusting the pH of the starting mixture. The invention also concerns a method for preparing a carbonaceous material, metal-doped or not and obtained by drying followed by pyrolysis of the corresponding organic gel, whereof the porous texture is regulated according to the pH of the starting mixture. The resulting carbonaceous materials can be used in chemical catalysis or for making fuel cell electrodes.

(57) Abrégé : Méthode de préparation d'un gel organique chargé ou non en métal comprenant un mélange dans un solvant d'un benzène hydroxylé avec un aldéhyde pour former un gel dont la texture poreuse est régulée par ajustement du pH du mélange au départ. Il est également décrit une méthode de préparation d'un matériau carboné, chargé ou non en métal et obtenu par séchage puis pyrolyse du gel organique correspondant, dont la texture poreuse est régulée selon le pH du mélange de départ. Les matériaux carbonés obtenus peuvent être utilisés en catalyse chimique ou dans la fabrication d'électrode de piles à combustible.

MATERIAU CARBONE POREUX

L'invention concerne un gel organique à texture poreuse déterminée, particulièrement un gel organique chargé en métal et leur méthode de
5 préparation. L'invention concerne également un matériau carboné poreux, et plus particulièrement un matériau carboné poreux chargé en métal ainsi que leur méthode de préparation.

Enfin, l'invention concerne l'utilisation du matériau carboné poreux obtenu, en catalyse ou lors de fabrication d'électrodes de piles à combustible.

10

Les matériaux carbonés poreux sont connus de l'état de la technique sous le nom de mousse de carbone, d'aérogel ou de xérogel.

Le nom de mousse de carbone est utilisé pour désigner un matériau poreux de basse densité qui est caractérisé par une dispersion de gaz dans un solide ou un
15 liquide. La mousse peut être considérée comme une mousse à cavités fermées ou ouvertes. Parmi les mousses à cavités ouvertes on distingue les xérogels et les aérogels..

Les aérogels sont fort semblables aux xérogels. Ce sont des produits de séchage d'un gel traditionnel. Ce sont des matériaux carbonés poreux de haute surface
20 spécifique comprenant des micropores (taille des pores inférieure à 2 nm), des mésopores (taille des pores entre 2 et 50 nm) et des macropores (taille des pores supérieure à 50 nm). Néanmoins les xérogels qui sont obtenus par séchage dans des conditions non supercritiques, sont considérés par M.W.Droege dans US 5,945,084 comme plus denses que les aérogels obtenus par séchage
25 supercritique. Les xérogels sont caractérisés par une réduction du nombre des macro-et méso-pores souvent attribuée à une texture contractée apparaissant lors d'un séchage par évaporation du solvant.

Les matériaux carbonés poreux sont généralement des matériaux obtenus à partir
30 de gel organique de benzène hydroxylé-aldéhyde. Les gels de benzène hydroxylé-aldéhyde sont obtenus par polycondensation d'un benzène hydroxylé

avec un aldéhyde. Ils sont ensuite séchés conventionnellement de manière supercritique ou par transfert de solvant puis pyrolysés sous atmosphère inerte pour former un matériau carboné à texture poreuse.

5 Pour donner suffisamment de résistance mécanique à un matériau carboné poreux, tout en gardant une perméabilité aux gaz suffisante, il importe de maîtriser surface spécifique, texture poreuse, densité et distribution des tailles des pores c'est-à-dire de fixer en quelles proportions doivent se répartir micro, méso et macro-pores. Autrement dit, il importe de maîtriser la texture poreuse du
10 matériau. On donnera comme définition et caractérisation de la texture poreuse, celles communément reconnues et décrites par A.J.Lecieux dans son article Texture of Catalysis édité dans Catalysis Science and Technology par R.Anderson et M.Boudart en 1981.

15 Nous avons maintenant trouvé qu'en ajustant le pH du mélange au départ dans un intervalle adéquat, il est possible de maîtriser la texture non seulement du gel organique initial obtenu à partir du mélange de départ, du gel intermédiaire obtenu après séchage, mais également du matériau carboné final obtenu après pyrolyse, et cela qu'ils soient ou non chargés en métal.

20 La présente invention concerne selon un premier aspect une méthode de préparation d'un gel organique à texture poreuse déterminée comprenant un mélange dans un solvant de benzène hydroxylé avec un aldéhyde pour former un gel dont la texture est régulée par ajustement du pH du mélange de départ.

25 Le benzène hydroxylé selon l'invention est par exemple du phénol, du résorcinol, catéchol, hydroquinone, phloroglucinol, polyhydroxybenzène ou leur mélange. On choisira de préférence du résorcinol ou 1,3-dihydroxybenzène.

L'aldéhyde selon l'invention est par exemple du formaldéhyde, glyoxal, glutaraldéhyde, furfural ou leurs mélanges. Les aldéhydes de départ peuvent également être en solutions aqueuses ou dans un autre solvant.

- 5 Avec le résorcinol, comme benzène hydroxylé, on choisira de préférence le formaldéhyde pour former un mélange de produits de condensation et d'addition.

Le benzène hydroxylé et l'aldéhyde peuvent être mélangés en proportion variable à toutes températures comprises entre la température de congélation du solvant et de son point d'ébullition.

- 10 Dans le cas du mélange résorcinol-formaldéhyde qui peut se faire à température ambiante, on choisira de préférence un rapport molaire résorcinol/formaldéhyde fixé à 1 : 2.

- 15 Le mélange de benzène hydroxylé et d'aldéhyde a lieu dans un solvant qui est aisément séché à l'air comme par exemple de l'eau, une acétone, un alcool ou leur mélange. Le solvant dans lequel le mélange peut être déjà présent dans l'aldéhyde de départ ou bien ajouté au moment du mélange de départ.

- 20 Dans le cas de l'eau, le mélange de départ présente généralement un pH acide compris entre 2 et 4.

- Pour augmenter le pH du mélange de départ, on utilise une base telle qu'un hydroxyde alcalin ou alcalino-terreux suffisamment soluble dans le solvant. On choisira par exemple NaOH, KOH ; un carbonate alcalin ou alcalino-terreux suffisamment soluble tel que Na_2CO_3 , Li_2CO_3 , K_2CO_3 ; du tétraméthyl-
- 25 ammonium ou encore toute base ne réagissant pas avec des monomères du mélange de départ.

On choisira de préférence un hydroxyde alcalin et plus particulièrement du NaOH ou hydroxyde de soude.

- 30 Le gel organique benzène hydroxylé-aldéhyde correspondant est obtenu dès qu'un changement de viscosité est observé.

En particulier la méthode de préparation du gel organique à texture poreuse déterminée est caractérisée par une addition d'un sel de métal au mélange de départ.

5

Le sel de métal selon l'invention est un sel soluble dans la solution de benzène hydroxylé-aldéhyde dans le solvant choisi, ou rendu soluble par complexation soit directement avec le benzène hydroxylé, soit indirectement par un agent complexant. Par sel de métal, on peut également désigner un composé

10

comprenant un cation métallique comme par exemple le cation hexachloroplatinate, en particulier l'hexachloroplatinate d'hydrogène.

Les agents complexants utilisés plus haut sont par exemple, une amine, un cycle benzénique ou un hétérocycle et peuvent être, plus particulièrement de l'EDTA (acide éthylènediaminetétraacétique), de l'HEDTA (acide hydroxyéthylènediamine-triacétique), du DTPA (acide diéthylènetrinitrilopentaacétique) ou du DOTA (acide 1,4,7,10-tétraazacyclododécane-1,4,7,10-tétraacétique). Ils sont ajoutés en quantité

15

suffisante pour maintenir le métal complexé et dissous dans le mélange pendant toute la préparation du gel.

20

Le métal peut être un métal appartenant aux groupes IVb (Ti, Zr, Hf), Vb (V, Nb, Ta), VIb (Cr, Mo, W), VIIb (Mn, Tc, Re), VIII (Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt), Ib (Cu, Ag, Au), ou encore un alliage de ces métaux. La quantité de sel de métal introduite dépend de la teneur désirée en métal du matériau.

25

L'aldéhyde est généralement ajouté après dissolution complète du sel de métal dans le benzène hydroxylé pour former le mélange de départ. Le pH de départ est généralement compris entre 2 et 4 si le solvant utilisé est de l'eau.

30

Le pH du mélange est ensuite relevé au moyen d'une base pour atteindre des valeurs souhaitées. Au cas où le pH de la solution de départ serait plus élevé que

le pH désiré, celui-ci peut être ajusté à l'aide d'un acide, tel que HNO_3 ou l'acide acétique par exemple.

5 L'invention concerne également selon un deuxième aspect une méthode de préparation de matériau carboné à texture poreuse déterminée comprenant un séchage du gel organique obtenu à l'issue du mélange de départ.

10 L'élimination du solvant peut se faire par transfert de solvant, par séchage supercritique ou par simple évaporation de solvant soit sous vide, soit à l'air libre, soit sous balayage de gaz. On choisira de préférence un séchage par simple évaporation. Trois variables conditionnent un séchage : pression, température et environnement de séchage. Celles-ci dépendent de la vitesse de séchage désirée. Une maîtrise de la vitesse est importante pour une conservation de la forme du matériau en carbone, surtout en cas de préparation d'une plaque de faible épaisseur. Un séchage trop rapide, surtout en début de procédé risque de déformer la plaque, particulièrement si chaque face n'est pas exposée de manière identique à l'atmosphère. Si l'on souhaite ralentir le séchage, on peut se placer sous atmosphère humide. Si on désire l'accélérer on peut se placer sous balayage de gaz sec tel que de l'azote, un gaz rare ou de l'air sec.

20

Une fois le séchage terminé, on obtient un matériau généralement monolithique dont la texture varie avec le pH de la solution de départ. Le matériau peut être très poreux (surface spécifique : $500 \text{ m}^2/\text{g}$ – volume poreux : $1.3 \text{ cm}^3/\text{g}$ voire plus), ou très peu poreux (surface spécifique : $< 40 \text{ m}^2/\text{g}$ – volume poreux : $0.3 \text{ cm}^3/\text{g}$ voire moins).

25

L'invention concerne également selon un troisième aspect une méthode de préparation de matériau carboné à texture poreuse déterminée comprenant une pyrolyse du gel organique sec obtenu à l'issue du séchage.

30

Le gel organique séché est pyrolysé sous atmosphère inerte en évitant toute infiltration d'oxygène. Dans le cas de matériaux non chargés en métal, les traces de gaz oxydant conduisent à une modification de la texture poreuse, plus particulièrement une augmentation de la surface spécifique due à une

5

augmentation de la quantité de micropores. La température maximale de pyrolyse peut être choisie entre 500°C et 3000°C. Celle-ci peut être atteinte directement par chauffage progressif, ou par paliers successifs échelonnés à des températures choisies (en général, il s'agit de températures correspondant à l'élimination de composés donnés).

10

La température finale de pyrolyse peut modifier la texture finale du matériau comme décrit par Chuan Lin et James A. Ritter (Carbon 38(2000), 849-861). La durée de la pyrolyse varie avec la taille des matériaux à pyrolyser. Il suffit en fait de vérifier que le matériau est bien composé uniquement de carbone à la fin de

15

celle-ci. Le matériau carboné final ainsi obtenu est pratiquement pur. Sa texture poreuse est directement dépendante des conditions de préparation du gel organique de départ. Si on veut obtenir une surface spécifique et un volume poreux élevés

ainsi qu'une large distribution de la taille des pores pour le mélange résorcinol-formaldéhyde, on se place de préférence à des conditions de pH entre 6 et 7.

De cette texture poreuse dépendra toute propriété physico-mécanique du matériau telle que résistance mécanique ou dureté du matériau.

20

Ainsi pour des pH compris entre 6.0 et 6.9, on obtient un matériau poreux à la fois microporeux et mésoporeux. Si le pH est supérieur ou égal à 7, le matériau est quasi non-poreux. Si le pH est compris entre 5.5 et 6.0, le matériau obtenu devient microporeux et macroporeux (peu ou pas de mésopores) et finit par perdre sa résistance mécanique (matériau friable) si le pH est inférieur à 5.5.

30

En particulier, la méthode de préparation d'un matériau carboné selon l'invention s'adresse également à un matériau chargé en métal. Dans ce cas le gel organique de départ est un gel chargé en métal auquel on applique un séchage par élimination de solvant et de préférence par évaporation du solvant puis une

5 pyrolyse sous atmosphère inerte comme pour les matériaux carbonés dépourvus de métal. Si on veut modifier la texture poreuse, il est possible d'ajouter de petites quantités d'un gaz oxydant lors de la pyrolyse.

La température finale de pyrolyse peut modifier également la texture finale du matériau comme décrit par Chuan Lin et James A. Ritter (Carbon 38(2000), 849-861).

10

La durée de la pyrolyse varie avec la taille des matériaux à pyrolyser. Pour s'assurer que la pyrolyse est terminée, il suffit en fait de vérifier que le matériau obtenu est bien composé uniquement de carbone et de métal à la fin de celle-ci.

15 La texture poreuse obtenue pour le matériau carboné chargé de métal est également fonction des conditions de préparation du gel. L'intervalle de variation de pH permettant d'obtenir des matériaux possédant à la fois une grande surface spécifique, un grand volume poreux, et une résistance mécanique élevée varie avec le métal introduit mais également avec le complexant utilisé

20 pour dissoudre le sel de métal.

Dans le cas de matériaux chargés en métal obtenus à partir d'un mélange de résorcinol-formaldéhyde dans l'eau, le métal est introduit dans la solution de départ par le biais d'un sel de métal soluble ou rendu soluble par complexation.

25 Dans ce cas, nous avons trouvé que la fourchette de pH intéressante, c'est-à-dire pour laquelle on obtient finalement un matériau carboné possédant à la fois une grande surface spécifique, un grand volume poreux et une résistance mécanique suffisante, varie avec le métal introduit dans le mélange, mais aussi avec la nature et la quantité de complexant utilisé.

Dans le cas de matériau chargé en nickel obtenu par complexation directe du nickel par le résorcinol, si on veut obtenir une surface spécifique et un volume poreux élevés ainsi qu'une large distribution de la taille des pores pour le mélange résorcinol-formaldéhyde, on doit se placer de préférence à des conditions de pH entre 5.5 et 7.

Pour des pH compris entre 5.5 et 6.75, on obtient un matériau à la fois microporeux et mésoporeux. Si le pH est supérieur ou égal à 7, le matériau est quasi non-poreux. Si le pH est inférieur à 5.5, le matériau obtenu devient microporeux et macroporeux (peu ou pas de mésopores), et perd sa résistance mécanique (matériau friable).

Dans le cas de matériau chargé en Pd, avec du DTPA comme complexant, ; lorsque le mélange de départ a un pH compris entre 6.25 et 7.25, on obtient un matériau à la fois microporeux et mésoporeux. Si le pH est supérieur ou égal à 7.5, le matériau est quasi non-poreux. Si le pH est inférieur à 6.25, le matériau obtenu devient microporeux et macroporeux (peu ou pas de mésopores), et perd sa résistance mécanique (matériau friable).

Le matériau carboné chargé ou non en métal est bon conducteur d'électricité. Il est également monolithique et possède une perméabilité aux gaz qui varie avec la texture poreuse du matériau.

Ces matériaux sont utilisés en catalyse chimique et en électrochimie comme par exemple dans la fabrication d'électrodes de piles à combustible, en particulier pour les piles alcalines (Alkaline Fuel Cell), les piles à membrane polymère (Proton exchange membrane fuel cell) et les piles à acide phosphorique.

L'invention est illustrée ci-après au moyen d'exemples.

EXEMPLE 1 : préparation de gels de résorcinol-formaldéhyde dans l'eau

La réaction de polymérisation du résorcinol avec le formaldéhyde a lieu dans de l'eau comme solvant. Les quantités de résorcinol et le formaldéhyde mises en présence sont choisies en proportions molaires 1 : 2 (proportions stoechiométriques). La proportion de solvant peut varier, mais a été fixée dans notre cas à 10 ml d'eau pour 5.27 g de résorcinol.

Réactifs utilisés

Résorcinol : VEL – en paillettes – pur

Formol : ALDRICH – solution à 37% en poids dans l'eau

Hydroxyde de sodium : VEL – en pastilles – pureté 98-100 %

Eau désionisée

Préparation du gel

5.27 g de résorcinol sont dissous dans 10 ml d'eau désionisée à l'intérieur d'un flacon étanche de 100 ml : le mélange est laissé sous agitation magnétique jusqu'à dissolution complète du résorcinol (10 minutes environ).

7.2 ml de formol sont ensuite ajoutés, et le mélange est homogénéisé par agitation.

Le pH de la solution qui va former le gel est ensuite fixé entre 6 et 7 en utilisant une solution aqueuse de base (NaOH).

La solution est placée dans un récipient fermé, et chauffée (85°C) durant 3 jours. Le matériau obtenu est un gel de couleur rouge foncé translucide (pour les pH les plus élevés) à brun clair opaque (pour les pH les plus bas).

Séchage du gel

Le gel obtenu est séché par simple évaporation du solvant. Le gel est placé dans une étuve à 60°C, et la pression est progressivement diminuée de $1.013 \cdot 10^5$ Pa à $1 \cdot 10^3$ Pa. Cette étape de séchage est étalée sur 5 jours. Le gel est finalement laissé 3 jours sous vide ($1 \cdot 10^3$ Pa) à la température de 150 °C.

5

Une fois le séchage terminé, on obtient un matériau monolithique dont la texture varie avec le pH de la solution de départ. Le matériau peut être très poreux (surface spécifique : 500 m²/g – volume poreux : 1.3 cm³/g voire plus), ou très peu poreux (surface spécifique : < 40 m²/g – volume poreux : 0.3 cm³/g voire moins).

10

Pyrolyse sous atmosphère inerte

Le gel sec est ensuite pyrolysé jusque 800°C (2 h) sous atmosphère inerte (N₂). Dans notre cas, cette température a été atteinte en passant par deux paliers (150°C – 15 min ; 400°C – 1 h).

15

Le matériau ainsi obtenu est composé de carbone quasiment pur. Sa texture varie également avec les conditions de préparation du gel, c'est-à-dire du mélange de départ : il peut être très poreux (surface spécifique : 600 m²/g voire plus – volume poreux : 1.5 cm³/g voire plus), ou très peu poreux (surface spécifique : < 40 m²/g – volume poreux : < 0.1 cm³/g).

20

Le matériau étant constitué de carbone, il est bon conducteur de l'électricité. Il est également monolithique et, possède une perméabilité aux gaz qui varie très fort avec la texture du matériau (de quasi non perméable à plus de 2 ml/(min.cm²), pour un test de perméabilité effectué à l'azote, et une différence de pression de $5.33 \cdot 10^4$ Pa entre les deux côtés d'une plaque de 1 mm d'épaisseur).

25

Après séchage et pyrolyse, le gel a subi une diminution de volume variant de 60 à 80 % selon le pH envisagé, mais a conservé sa forme initiale (matériau

30

carboné homothétique au gel de départ). Cette contraction peut être prévue au départ, et la taille de la pièce moulée adaptée en conséquence.

Conditions de préparation

Les conditions de préparation du gel, et plus précisément le pH de la solution de résorcinol-formaldéhyde de départ ont déterminés la texture du matériau carboné final, c'est-à-dire la surface spécifique, le volume poreux, et la distribution de la taille des pores. Le tableau 1 donne les propriétés texturales des matériaux carbonés obtenus pour des valeurs de pH variant de 7.05 à 6.03.

Tableau 1 : surface spécifique et volume poreux des matériaux carbonés (après pyrolyse) dont le pH du mélange de départ varie entre 7.05 et 6.03.

| pH de départ | Surface spécifique (m ² /g) | Volume microporeux (cm ³ /g) | Volume poreux total (cm ³ /g) |
|--------------|---|---|---|
| 6.03 | 450 | 0.18 | 0.2* |
| 6.47 | 560 | 0.24 | 1.1* |
| 6.59 | 560 | 0.24 | 0.9* |
| 6.78 | 526 | 0.23 | 1.1 |
| 6.89 | 526 | 0.23 | 0.5 |
| 7.05 | <40 | <0.1 | <0.1 |

Surface spécifique : déterminée par la méthode BET.

Volume microporeux : volume poreux déterminé par la méthode de Dubinin représentant les pores de largeur inférieure à 2 nm.

Volume poreux total : volume poreux déterminé à partir du volume adsorbé à la saturation, représentant les pores de largeur inférieure à 50 nm.

* : matériau possédant des pores de largeur supérieure à 50 nm , et dont la contribution au volume poreux n'a pas été prise en compte.

Pour des pH compris entre 6.0 et 6.9, on obtient un matériau à la fois microporeux et mésoporeux. Si le pH est supérieur ou égal à 7, le matériau est quasi non-poreux. Si le pH est compris entre 5.5 et 6.0, le matériau obtenu devient microporeux et macroporeux (peu ou pas de mésopores) et finit par perdre sa résistance mécanique (matériau friable) si le pH est inférieur à 5.5.

EXEMPLE 2 : préparation de gels de résorcinol-formaldéhyde chargés en nickel

De manière identique à l'exemple 1, la réaction de polymérisation du résorcinol avec le formaldéhyde a lieu dans l'eau avec en plus de l'acétate de nickel tétrahydraté : ALDRICH – 99.998 %.

Les quantités de résorcinol et de formaldéhyde sont choisies en proportions molaires 1 : 2 (proportions stoechiométriques). La proportion de solvant peut varier, mais a été fixée dans notre cas à 10 ml d'eau pour 5.27 g de résorcinol.

Le métal (Ni) est introduit sous forme d'un sel (acétate de nickel). La quantité de sel varie en fonction de la teneur en métal désirée pour le matériau carboné final. Ici, la quantité d'acétate de nickel (tétrahydraté) introduite a été fixée à 0.191 g pour 10 ml d'eau (et 5.27 g de résorcinol).

On forme tout d'abord la solution de résorcinol dans l'eau, à laquelle on ajoute le sel de métal. Le résorcinol complexe par ailleurs le nickel (obtention d'une solution jaune foncé). Le mélange est laissé sous agitation magnétique pendant plusieurs heures. Le formol est ajouté après dissolution complète du sel et complexation du métal.

Le pH de la solution qui va former le gel est ensuite fixé entre 5.5 et 7 en utilisant une base (NaOH).

La solution est placée dans un récipient fermé, et chauffée (85°C) durant 3 jours.

Le gel obtenu est un gel de couleur rouge foncé translucide (pour les pH les plus élevés) à brun clair (pour les pH les plus bas).

Séchage du gel

5

Le gel obtenu est séché par simple évaporation du solvant. Le gel est placé dans une étuve à 60°C, et la pression est progressivement diminuée de 1.032×10^5 Pa à 1×10^3 Pa. Cette étape de séchage est étalée sur 5 jours. Le gel est finalement laissé 3 jours sous vide (1×10^3 Pa) à la température de 150 °C.

10

Une fois le séchage terminé, on obtient un matériau monolithique dont la texture varie avec les conditions de préparation. Le matériau peut être très poreux (surface spécifique : $500 \text{ m}^2/\text{g}$ – volume poreux : $1.3 \text{ cm}^3/\text{g}$ voire plus), ou très peu poreux (surface spécifique : $< 40 \text{ m}^2/\text{g}$ – volume poreux : $< 0.3 \text{ cm}^3/\text{g}$).

15

Pyrolyse sous atmosphère inerte

20

Le gel sec est ensuite pyrolysé jusque 800°C (2 h) sous atmosphère inerte (N_2). Dans notre cas, cette température a été atteinte en passant par deux paliers (150°C – 15 min ; 400°C – 1 h).

25

Le matériau ainsi obtenu est composé de carbone quasiment pur à l'intérieur duquel est dispersé le métal à l'état réduit (Ni métallique). Sa texture varie également avec les conditions de synthèse du gel : il peut être très poreux (surface spécifique : $700 \text{ m}^2/\text{g}$ voire plus – volume poreux : $1.5 \text{ cm}^3/\text{g}$ voire plus), ou très peu poreux (surface spécifique : $< 40 \text{ m}^2/\text{g}$ – volume poreux : $< 0.1 \text{ cm}^3/\text{g}$).

30

Le matériau étant constitué de carbone, il est bon conducteur de l'électricité. Il est également monolithique et, possède une perméabilité aux gaz qui varie à

nouveau très fort avec la texture du matériau (variation du même ordre de grandeur que le matériau non chargé en métal).

Après séchage et pyrolyse, le matériau a subi une diminution de volume de l'ordre de 60 à 80% (variable selon le pH de départ), mais a conservé sa forme initiale (matériau carboné homothétique au gel de départ). Cette contraction peut être prévue au départ, et la taille de la pièce moulée adaptée en conséquence.

Conditions de préparation du gel

Les conditions de préparation du gel, et plus précisément le pH de la solution de résorcinol-formaldéhyde de départ ont déterminé la texture poreuse du matériau final, c'est-à-dire la surface spécifique, le volume poreux, et la distribution de la taille des pores.

Le tableau 2 donne la surface spécifique et volume poreux des matériaux carbonés chargés en nickel (environ 1.5 % en masse) obtenus pour des valeurs de pH variant de 6 et 7.

Tableau 2 : surface spécifique et volume poreux des matériaux carbonés chargé en Ni dont le pH de préparation du gel varie entre 6 et 7.

| pH de départ | Surface spécifique (m ² /g) | Volume microporeux (cm ³ /g) | Volume poreux total (cm ³ /g) |
|--------------|--|---|--|
| 6.00 | 682 | 0.29 | 1.5 |
| 6.23 | 705 | 0.30 | 1.2 |
| 6.57 | 606 | 0.27 | 1.0 |
| 6.75 | 567 | 0.25 | 0.7 |
| 7.00 | 145 | 0.07 | 0.15 |

Surface spécifique : déterminée par la méthode BET.

Volume microporeux : volume poreux déterminé par la méthode de Dubinin représentant les pores de largeur inférieure à 2 nm.

Volume poreux total : volume poreux déterminé à partir du volume adsorbé à la saturation, représentant les pores de largeur inférieure à 50 nm.

5 Pour des pH compris entre 6 et 6.75, on obtient un matériau à la fois microporeux et mésoporeux. Si le pH est supérieur ou égal à 7, le matériau est quasi non-poreux. Si le pH est inférieur à 6, le matériau obtenu devient microporeux et macroporeux (peu ou pas de mésopores), et perd sa résistance mécanique (matériau friable).

10 EXEMPLE 3 : préparation de gels de résorcinol-formaldéhyde chargés en palladium

De manière identique à l'exemple 1, la réaction de polymérisation du résorcinol avec le formaldéhyde a lieu dans l'eau avec en plus de l'acétate de
15 palladium (ALDRICH - 98 %), et un complexant, l'acide diéthylènetrinitrilopentaacétique (ALDRICH - 98%).

Les quantités de résorcinol et le formaldéhyde mises en présence sont choisies en proportions molaires 1 : 2 (proportions stoechiométriques). La
20 proportion de solvant peut varier, mais a été fixée dans notre cas à 10 ml d'eau pour 5.27 g de résorcinol.

Le métal (Pd) est introduit sous forme d'un sel (acétate de palladium). La quantité de sel varie en fonction de la teneur en métal désirée pour le matériau carboné final. Ici, la quantité d'acétate de palladium introduite a été fixée à
25 0.0970 g pour 10 ml d'eau (et 5.27 g de résorcinol). Le palladium est complexé par du DTPA (acide diéthylènetrinitrilopentaacétique), et le rapport molaire complexant/métal est fixé à 1, ce qui signifie que 0.1700 g de DTPA sont introduits dans la solution.

On forme tout d'abord la solution de complexant et de sel de métal dans l'eau, à laquelle on ajoute le résorcinol. Le mélange est laissé sous agitation magnétique pendant plusieurs heures. On obtient une solution orange limpide. Le formol est ajouté après dissolution complète du sel et complexation du métal.

5

Le pH de la solution qui va former le gel est ensuite fixé entre 5 et 8 en utilisant une base (NaOH).

10

La solution est placée dans un récipient fermé, et chauffée (85°C) durant 3 jours.

Le gel obtenu est un gel de couleur rouge foncé translucide (pour les pH les plus élevés) à brun clair opaque (pour les pH les plus bas).

Séchage du gel

15

Le gel obtenu est séché par simple évaporation du solvant. Le gel est placé dans une étuve à 60°C, et la pression est progressivement diminuée de $1.013 \cdot 10^5$ Pa à $1 \cdot 10^3$ Pa. Cette étape de séchage est étalée sur 5 jours. Le gel est finalement laissé 3 jours sous vide ($1 \cdot 10^3$ Pa) à la température de 150 °C.

20

Une fois le séchage terminé, on obtient un matériau monolithique dont la texture varie avec les conditions de synthèse. Le matériau peut être très poreux (surface spécifique : 500 m²/g – volume poreux : 1.3 cm³/g voire plus), ou très peu poreux (surface spécifique : < 100 m²/g – volume poreux : < 0.3 cm³/g).

25

Pyrolyse sous atmosphère inerte

30

Le gel sec est ensuite pyrolysé jusque 800°C (2 h) sous atmosphère inerte (N₂). Dans notre cas, cette température a été atteinte en passant par deux paliers (150°C – 15 min ; 400°C – 1 h).

Le matériau ainsi obtenu est composé de carbone quasiment pur à l'intérieur duquel est dispersé le métal à l'état réduit (Pd métallique). Sa texture varie également avec les conditions de synthèse du gel : il peut être très poreux (surface spécifique : 600 m²/g voire plus – volume poreux : 1.4 cm³/g voire plus),
5 ou très peu poreux (surface spécifique : < 40 m²/g – volume poreux : < 0.3 cm³/g).

Le matériau étant constitué de carbone, il est bon conducteur de l'électricité. Il est également monolithique et, possède une perméabilité aux gaz qui varie à
10 nouveau très fort avec la texture du matériau (variation du même ordre de grandeur que le matériau non chargé en métal).

Après séchage et pyrolyse, le gel a subi une diminution de volume de l'ordre de 60 à 80% (variable selon le pH de départ), mais a conservé sa forme initiale
15 (matériau carboné homothétique au gel de départ). Cette contraction peut être prévue au départ, et la taille de la pièce moulée adaptée en conséquence.

Conditions de préparation du gel

20 Les conditions de préparation du gel, et plus précisément le pH de la solution de résorcinol-formaldéhyde de départ (contenant le métal complexé), ont déterminé la texture poreuse du matériau final, c'est-à-dire la surface spécifique, le volume poreux, et la distribution de la taille des pores.

25 Le tableau 3 donne la surface spécifique et volume poreux des matériaux carbonés chargés en palladium (environ 1.5 % en masse) obtenus pour des valeurs de pH variant de 5.53 et 7.49.

Tableau 3 : surface spécifique et volume poreux des matériaux carbonés dont le pH de préparation du gel varie entre 5.53 et 7.49.

| pH de départ | Surface spécifique (m ² /g) | Volume microporeux (cm ³ /g) | Volume poreux total (cm ³ /g) |
|--------------|--|---|--|
| 5.53 | 607 | 0.26 | 1.43* |
| 6.03 | 567 | 0.25 | 1.16* |
| 6.64 | 546 | 0.24 | 1.12 |
| 7.01 | 508 | 0.22 | 0.656 |
| 7.49 | < 40 | < 0.1 | < 0.3 |

Surface spécifique : déterminée par la méthode BET.

5 Volume microporeux : volume poreux déterminé par la méthode de Dubinin représentant les pores de largeur inférieure à 2 nm.

Volume poreux total : volume poreux déterminé à partir du volume adsorbé à la saturation, représentant les pores de largeur inférieure à 50 nm.

10 * : matériau possédant des pores de largeur supérieure à 50 nm , et dont la contribution au volume poreux n'a pas été prise en compte.

Pour des pH compris entre 6.25 et 7.25, on obtient un matériau à la fois microporeux et mésoporeux. Si le pH est supérieur ou égal à 7.5, le matériau est quasi non-poreux. Si le pH est inférieur à 6.25, le matériau obtenu devient
15 microporeux et macroporeux (peu ou pas de mésopores), et perd sa résistance mécanique (matériau friable).

EXEMPLE 4 : préparation de gels de résorcinol-formaldéhyde chargés en platine

20 De manière identique à l'exemple 1, la réaction de polymérisation du résorcinol avec le formaldéhyde a lieu dans l'eau avec en plus de l'hexachloroplatinate d'hydrogène (hydraté – ALDRICH - 99.9 %), et un complexant, l'acide diéthylènetrinitripentaacétique (ALDRICH – 98 %).

Les quantités de résorcinol et de formaldéhyde mises en présence sont choisies en proportions molaires 1 : 2 (proportions stoechiométriques). La proportion de solvant peut varier, mais a été fixée dans notre cas à 10 ml d'eau pour 5.27 g de résorcinol.

Le métal (Pt) est introduit par addition d'hexachloroplatinate d'hydrogène dont la quantité varie en fonction de la teneur en métal désirée pour le matériau carboné final. Ici, la quantité d'hexachloroplatinate introduite a été fixée à 0.0966 g pour 10 ml d'eau (et 5.27 g de résorcinol). Le platine est complexé par du DTPA (acide diéthylènetrinitripentaacétique), et le rapport molaire complexant/métal est fixé à 2, ce qui signifie que 0.1753 g de DTPA sont introduits dans la solution.

On forme tout d'abord la solution de complexant et d'hexachloroplatinate d'hydrogène dans l'eau, à laquelle on ajoute le résorcinol. L'hexachloroplatinate d'hydrogène est très soluble dans l'eau, mais le complexant est néanmoins ajouté pour éviter la réduction prématurée du platine par le formaldéhyde et donc la précipitation du métal avant la prise du gel. Le mélange est laissé sous agitation magnétique pendant plusieurs heures. On obtient une solution orange limpide. Le formol est ensuite ajouté.

Le pH de la solution est ensuite fixé entre 5 et 8 en utilisant une base (NaOH). La solution est placée dans un récipient fermé, et chauffée (85°C) durant 3 jours.

Le gel obtenu est un gel de couleur rouge foncé translucide (pour les pH les plus élevés) à brun clair opaque (pour les pH les plus bas).

Séchage du gel

Le gel obtenu est séché par simple évaporation du solvant. Le gel est placé dans une étuve à 60°C, et la pression est progressivement diminuée de 1.013×10^5 Pa à 1×10^3 Pa. Cette étape de séchage est étalée sur 5 jours. Le gel est finalement laissé 3 jours sous vide (1×10^3 Pa) à la température de 150°C.

5

Une fois le séchage terminé, on obtient un matériau monolithique dont la texture varie avec les conditions de synthèse. Le matériau peut être très poreux (surface spécifique : 400 m²/g – volume poreux : 1.5 cm³/g voire plus), ou très peu poreux (surface spécifique : < 100 m²/g – volume poreux : 0.3 cm³/g voire moins).

10

Pyrolyse sous atmosphère inerte

Le gel sec est ensuite pyrolysé jusqu'à 800°C (2 h) sous atmosphère inerte (N₂). Dans notre cas, cette température a été atteinte en passant par deux paliers (150°C – 15 min ; 400°C – 1 h).

15

Le matériau ainsi obtenu est composé de carbone quasiment pur à l'intérieur duquel est dispersé le métal à l'état réduit (Pt métallique). Sa texture varie également avec les conditions de synthèse du gel : il peut être très poreux (surface spécifique : 500 m²/g – volume poreux : 1.5 cm³/g voire plus), ou très peu poreux (surface spécifique : < 100 m²/g – volume poreux : < 0.3 cm³/g voire moins).

20

Le matériau étant constitué de carbone, il est bon conducteur de l'électricité. Il est également monolithique et possède une perméabilité aux gaz qui varie à nouveau très fort avec la texture du matériau (variation du même ordre de grandeur que le matériau non chargé en métal).

25

Après séchage et pyrolyse, le gel a subi une diminution de volume de l'ordre de 60 à 80% (variable selon le pH de départ), mais a conservé sa forme initiale

30

(matériau carboné homothétique au gel de départ). Cette contraction peut être prévue au départ, et la taille de la pièce adaptée en conséquence.

Conditions de préparation du gel

5

Les conditions de préparation du gel, et plus précisément le pH de la solution de résorcinol-formaldéhyde de départ (contenant le métal complexé), ont déterminé la texture poreuse du matériau final, c'est-à-dire la surface spécifique, le volume poreux, et la distribution de la taille des pores.

10

Le tableau 4 donne la surface spécifique et le volume poreux des matériaux carbonés chargés en palladium (environ 1.5 % en masse) obtenus pour des valeurs de pH variant de 7.00 à 7.80.

15

Tableau 4 : surface spécifique et volume poreux des matériaux carbonés (après pyrolyse) dont le pH du mélange de départ varie entre 7.00 et 7.80.

| pH de départ | Surface spécifique (m ² /g) | Volume microporeux (cm ³ /g) | Volume poreux total (cm ³ /g) |
|--------------|--|---|--|
| 7.00 | 495 | 0.20 | 0.25* |
| 7.25 | 550 | 0.24 | 1.13* |
| 7.50 | 350 | 0.15 | 0.41 |
| 7.80 | < 40 | < 0.1 | < 0.1 |

Surface spécifique : déterminée par la méthode BET.

Volume microporeux : volume poreux déterminé par la méthode de Dubinin représentant les pores de largeur inférieure à 2 nm.

20

Volume poreux total : volume poreux déterminé à partir du volume adsorbé à la saturation, représentant les pores de largeur inférieure à 50 nm.

* : matériau possédant des pores de largeur supérieure à 50 nm, et dont la contribution au volume poreux n'a pas été prise en compte.

Pour des pH compris entre 7 et 7.5, on obtient un matériau à la fois microporeux et mésoporeux. Si le pH est supérieur ou égal à 7.8, le matériau est quasi non poreux. Si le pH est compris entre 6.5 et 7, le matériau obtenu devient microporeux et macroporeux (peu ou pas de mésopores) et finit par perdre sa
5 résistance mécanique (matériau friable) si le pH est inférieur à 6.5.

EXEMPLE 5 : application à la catalyse

Des catalyseurs contenant du nickel, du palladium ou du platine synthétisés
10 selon la méthode explicitée dans les exemples 2, 3 et 4 ont été testés pour la réaction d'hydrogénation de l'éthylène dans une installation-test. Les catalyseurs testés ont été synthétisés soit par introduction directe du métal dans le gel lors de la synthèse (nickel, palladium et platine), soit par imprégnation d'un carbone poreux (platine uniquement). L'installation-test se compose principalement de
15 trois lignes gazeuses pour de l'éthylène, de l'argon et de l'hydrogène dont les débits sont ajustés à l'aide de débitmètres de masse, d'un réacteur tubulaire (diamètre = 8 mm ; longueur = 20 cm) placé dans un four à air pulsé, et d'un chromatographe qui analyse l'effluent gazeux. La température du four est régulée et est mesurée à l'aide d'un thermocouple glissé dans une gaine en inox
20 plongeant dans un lit catalytique. La pression totale dans le réacteur est légèrement supérieure à la pression atmosphérique à cause des pertes de charge.

Si les conditions sont telles que le réacteur peut être assimilé à un réacteur différentiel (homogénéité des concentrations en réactif sur toute la longueur du
25 réacteur), c'est-à-dire si la conversion des réactifs en produits est faible (de l'ordre de 10% maximum), on démontre qu'il existe une relation entre la conversion (f) et l'énergie apparente d'activation (E_a) du type :

$$\ln f = \ln C - \frac{E_a}{RT}$$

C étant une constante, R la constante des gaz parfaits et T la température.

L'analyse de l'effluent gazeux et donc la détermination de la conversion permet donc la mesure de l'énergie d'activation apparente du catalyseur métallique.

- 5 Dans la figure 1 sont illustrés les résultats des tests catalytiques obtenus pour l'hydrogénation de l'éthylène et la mesure de l'énergie d'activation apparente dans le cas du Nickel (M1), du Palladium (M2) et du Platine (M3) tout trois dispersés sur carbone par la méthode selon l'invention

- 10 Les tests catalytiques, menés entre 30°C et 80°C après un traitement complémentaire de réduction du métal à l'hydrogène (320°C - 3 heures), montrent que le nickel, le palladium et le platine dispersés sur des supports carbonés par la méthode selon l'invention, sont actifs pour l'hydrogénation de l'éthylène. L'énergie d'activation apparente (E_a) mesurée pour le nickel, le
15 palladium et le platine correspond aux valeurs standard trouvées dans la littérature. $E_a = 53$ kJ/mol, $E_a = 28$ kJ/mol et $E_a = 44$ kJ/mol ont été respectivement mesurés pour le nickel, le palladium et le platine. Ces résultats prouvent que le métal est accessible aux réactifs et est catalytiquement actif.

Exemple 6 : application à l'électrochimie

- 20 Quelques tests préliminaires ont été menés dans le but de montrer que les matériaux obtenus possèdent une activité électrocatalytique. Deux échantillons de carbone poreux synthétisés par procédé sol-gel selon la méthode explicitée dans l'exemple 1 ont été élaborés sous forme de disques monolithiques de 5 cm² de surface et de 1 mm d'épaisseur. Les caractéristiques principales de la texture
25 poreuse de ces échantillons sont données au tableau 5.

Tableau 5 : Caractéristiques texturales des électrodes testées.

| échantillon | S_{BET} m^2/g | V_{DUB} cm^3/g | V_p cm^3/g | Teneur massique en Pt $\times 10^{-4}$ |
|-------------|----------------------|-----------------------|-------------------|--|
| 1 | 302 | 0.14 | 1.33 | 1 |
| 2 | 442 | 0.2 | 0.9 | 1.5 |

Les échantillons ont été recouverts d'une épaisseur de 15 nm de platine sur une face par métallisation par plasma sous vide. La teneur moyenne en platine obtenue est donnée au tableau 1. Les échantillons ont été montés en électrode dans un circuit potentiométrique avec un électrolyte basique (NaOH 1M), une contre électrode de graphite et une électrode de référence Ag/AgCl. L'électrode de travail a été montée de telle sorte qu'elle est en contact avec l'électrolyte sur une face et alimentée par l'hydrogène gazeux à la pression de 1.1 atm sur l'autre face.

La densité de courant en régime stable de l'électrode de travail polarisée anodiquement a été mesurée en fonction de la surtension. L'électrode 1 dont la face platinisée était disposée du côté de l'apport d'hydrogène a donné une densité de courant de 20 mA/cm² pour une surtension de 0.5 V. L'électrode 2 dont la face platinisée était située du côté de l'électrolyte a donné une densité de courant de 18 mA/cm² pour une surtension de 0.7 V. Pour les deux électrodes, la surtension évolue pratiquement proportionnellement à la densité de courant jusqu'aux valeurs mentionnées. Un régime stable ne peut plus être maintenu pour des densités de courant supérieures.

REVENDICATIONS :

1. Méthode de préparation d'un gel organique de texture poreuse déterminée
comprenant un mélange dans un solvant d'un benzène hydroxylé avec un
aldéhyde pour former un gel caractérisé en ce que la texture du gel est régulée
par ajustement du pH du mélange au départ.
2. Méthode de préparation selon la revendication 1 caractérisé en ce que
le pH est ajusté au moyen d'une base.
3. Méthode de préparation selon la revendication précédente caractérisée en ce
que la base est du NaOH.
4. Méthode de préparation selon l'une des revendications précédentes
caractérisée en ce que le benzène hydroxylé est du résorcinol et l'aldéhyde du
formaldéhyde.
5. Méthode de préparation selon la revendication précédente caractérisée en ce
que le résorcinol et le formaldéhyde sont mélangés en proportions molaires 1 :2.
6. Méthode de préparation selon l'une quelconque des revendications
précédentes caractérisée en ce qu'un sel de métal est ajouté au mélange de
départ.
7. Méthode de préparation selon la revendication précédente caractérisée en ce
qu'un complexant est également ajouté au mélange de départ.
8. Méthode de préparation selon l'une des revendications 6 ou 7 caractérisé en
ce que le métal est du nickel.

9. Méthode de préparation d'un gel organique selon l'une des revendications 1 à 8 comprenant également une étape de séchage du gel obtenu.
- 5 10. Méthode de préparation d'un gel organique selon la revendication précédente caractérisée en ce que le séchage se fait par simple vaporisation du solvant.
11. Méthode de préparation d'un gel organique selon l'une des revendications 9 ou 10 caractérisé en ce que le gel organique est chargé en métal.
- 10 12. Méthode de préparation de matériau carboné à texture poreuse déterminée comprenant une pyrolyse du gel organique sec obtenu selon la méthode de préparation selon l'une des revendications 9 ou 10.
- 15 13. Méthode de préparation de matériau carboné selon la revendication 12 caractérisé en ce que le matériau carboné est chargé en métal.
14. Gel organique chargé en métal de texture poreuse déterminée susceptible d'être obtenu selon la méthode de préparation de l'une quelconque des revendication 6 à 8.
- 20 15. Gel organique chargé en métal susceptible d'être obtenu par la méthode de préparation selon la revendication 11
- 25 16. Matériau carboné chargé en métal de texture poreuse déterminée susceptible d'être obtenu selon la méthode de préparation de la revendication 13.
17. Utilisation du matériau carboné selon la revendication 16 en catalyse chimique.
- 30 18. Utilisation du matériau carboné selon la revendication 16 pour la fabrication d'électrode de pile à combustible.

1/1

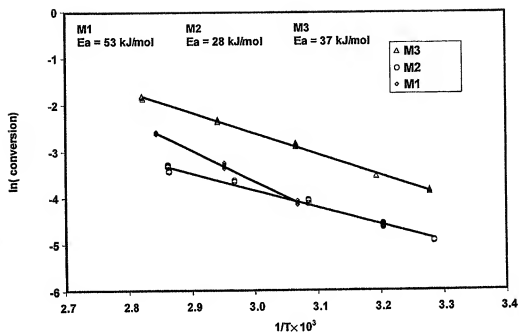


FIG 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International Application No.
 PCT/EP 02/08073

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

 IPC 7 H01M4/96 H01M8/10 B01J21/18 C04B38/00 C08G8/22
 C08J3/075 C08J9/28 H01M4/86 H01M4/86

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 H01M B01J C04B C08G C08J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, INSPEC, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with Indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| A | DATABASE INSPEC 'Online! INSTITUTE OF ELECTRICAL ENGINEERS, STEVENAGE, GB; ZANTO E J ET AL: "Sol-gel derived carbon aerogels and xerogels for use as the anode in the lithium ion battery" Database accession no. 6636138 XP002185982 abstract --- -/- | 1-18 |

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

 "A" document defining the general state of the art which is not
 considered to be of particular relevance

 "E" earlier document but published on or after the International
 filing date

 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or
 which is cited to establish the publication date of another
 citation or other special reason (as specified)

 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or
 other means

 "P" document published prior to the International filing date but
 later than the priority date claimed

 "T" later document published after the International filing date
 or priority date and not in conflict with the application but
 cited to understand the principle or theory underlying the
 invention

 "X" document of particular relevance; the claimed invention
 cannot be considered novel or cannot be considered to
 involve an inventive step when the document is taken alone

 "Y" document of particular relevance; the claimed invention
 cannot be considered to involve an inventive step when the
 document is combined with one or more other such docu-
 ments, such combination being obvious to a person skilled
 in the art.

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

1 November 2002

Date of mailing of the International search report

07/11/2002

 Name and mailing address of the ISA
 European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax (+31-70) 340-3018

Authorized officer

Battistig, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/EP 02/08073

| C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
|--|--|-----------------------|
| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| A | ZANTO E J ET AL: "SOL-GEL DERIVED CARBON AEROGELS AND XEROGELS FOR USE AS THE ANODE IN THE LITHIUM ION BATTERY" ELECTROCHEMICAL SOCIETY PROCEEDINGS, ELECTROCHEMICAL SOCIETY, PENNINGTON, NJ, US, vol. 98-16, no. 16, 1 November 1998 (1998-11-01), pages 71-81, XP001051552 ISSN: 0161-6374 the whole document | 1-18 |
| A | US 5 240 893 A (WITHERSPOON ROMEO R) 31 August 1993 (1993-08-31) claims 1-16 | 1-18 |
| A | US 5 945 084 A (DROEGE MICHAEL W) 31 August 1999 (1999-08-31) cited in the application claims 1-68 | 1-18 |
| A | DATABASE INSPEC 'Online! INSTITUTE OF ELECTRICAL ENGINEERS, STEVENAGE, GB; PEKALA R W ET AL: "Electrochemical behavior of carbon aerogels derived from different precursors" Database accession no. 5399612 XP002185983 abstract & MATERIALS FOR ELECTROCHEMICAL ENERGY STORAGE AND CONVERSION - BATTERIES, CAPACITORS AND FUEL CELLS. SYMPOSIUM, MATERIALS FOR ELECTROCHEMICAL ENERGY STORAGE AND CONVERSION - BATTERIES, CAPACITORS AND FUEL CELLS. SYMPOSIUM, SAN FRANCISCO, CA, USA, 17-2, pages 413-419, 1995, Philadelphia, PA, USA, Mater. Res. Soc, USA | 1-18 |
| A | WO 00 76011 A (MOLTECH CORP) 14 December 2000 (2000-12-14) claims 1-23 | 1-18 |
| A | US 6 218 587 B1 (RAO V N MALLIKARJUNA) 17 April 2001 (2001-04-17) claims 1-20 | 1-18 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.
PCT/EP 02/08073

| Patent document cited in search report | | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|----|---------------------|----------------------------|---------------------|
| US 5240893 | A | 31-08-1993 | US 5372981 A | 13-12-1994 |
| US 5945084 | A | 31-08-1999 | AU 8285598 A | 25-01-1999 |
| | | | EP 0994912 A1 | 26-04-2000 |
| | | | JP 2002511899 T | 16-04-2002 |
| | | | WO 9901502 A1 | 14-01-1999 |
| WO 0076011 | A | 14-12-2000 | AU 5604100 A | 28-12-2000 |
| | | | AU 5731400 A | 28-12-2000 |
| | | | EP 1214748 A2 | 19-06-2002 |
| | | | WO 0076014 A2 | 14-12-2000 |
| | | | WO 0076011 A2 | 14-12-2000 |
| US 6218587 | B1 | 17-04-2001 | AU 9134291 A | 17-08-1992 |
| | | | CN 1063480 A | 12-08-1992 |
| | | | DE 69114145 D1 | 30-11-1995 |
| | | | DE 69114145 T2 | 30-05-1996 |
| | | | EP 0567478 A1 | 03-11-1993 |
| | | | ES 2080481 T3 | 01-02-1996 |
| | | | JP 6504280 T | 19-05-1994 |
| | | | MX 9102811 A1 | 01-06-1992 |
| | | | WO 9212113 A1 | 23-07-1992 |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

 t de Internationale No
 PCT/EP 02/08073

| | | | |
|--|--|---|--|
| A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE | | | |
| CIB 7 | H01M4/96 C08J3/075 | H01M8/10 C08J9/28 | B01J21/18 H01M4/88 C04B38/00 H01M4/86 C08G8/22 |
| Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB | | | |
| B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE | | | |
| Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 7 H01M B01J C04B C08G C08J | | | |
| Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche | | | |
| Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, INSPIC, WPI Data, PAJ | | | |
| C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS | | | |
| Catégorie * | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | | no. des revendications visées |
| A | DATABASE INSPIC 'en ligne! INSTITUTE OF ELECTRICAL ENGINEERS, STEVENAGE, GB; ZANTO E J ET AL: "Sol-gel derived carbon aerogels and xerogels for use as the anode in the lithium ion battery" Database accession no. 6636138 XP002185982 abrégé --- -/- | | 1-18 |
| <input checked="" type="checkbox"/> Voir le suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe | | | |
| * Catégories spéciales de documents cités: | | | |
| "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou clés pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée | | "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la trilogie constituant le "2" de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "S" document qui fait partie de la même famille de brevets | |
| Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 1 novembre 2002 | | Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 07/11/2002 | |
| Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016 | | Fonctionnaire autorisé Battistig, M | |

| C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS | | |
|---|---|-------------------------------|
| Catégorie * | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. des revendications visées |
| A | ZANTO E J ET AL: "SOL-GEL DERIVED CARBON AEROGELS AND XEROGELS FOR USE AS THE ANODE IN THE LITHIUM ION BATTERY" ELECTROCHEMICAL SOCIETY PROCEEDINGS, ELECTROCHEMICAL SOCIETY, PENNINGTON, NJ, US, vol. 98-16, no. 16, 1 novembre 1998 (1998-11-01), pages 71-81, XP001051552 ISSN: 0161-6374 le document en entier | 1-18 |
| A | US 5 240 893 A (WITHERSPOON ROMEO R) 31 août 1993 (1993-08-31) revendications 1-16 | 1-18 |
| A | US 5 945 084 A (DROEGE MICHAEL W) 31 août 1999 (1999-08-31) cité dans la demande revendications 1-68 | 1-18 |
| A | DATABASE INSPEC 'en ligne! INSTITUTE OF ELECTRICAL ENGINEERS, STEVENAGE, GB; PEKALA R W ET AL: "Electrochemical behavior of carbon aerogels derived from different precursors" Database accession no. 5399612 XP002185983 abrégé & MATERIALS FOR ELECTROCHEMICAL ENERGY STORAGE AND CONVERSION - BATTERIES, CAPACITORS AND FUEL CELLS. SYMPOSIUM, MATERIALS FOR ELECTROCHEMICAL ENERGY STORAGE AND CONVERSION - BATTERIES, CAPACITORS AND FUEL CELLS. SYMPOSIUM, SAN FRANCISCO, CA, USA, 17-2, pages 413-419, 1995, Philadelphia, PA, USA, Mater. Res. Soc, USA | 1-18 |
| A | WO 00 76011 A (MOLTECH CORP) 14 décembre 2000 (2000-12-14) revendications 1-23 | 1-18 |
| A | US 6 218 587 B1 (RAO V N MALLIKARJUNA) 17 avril 2001 (2001-04-17) revendications 1-20 | 1-18 |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Indice Internationale No
PCT/EP 02/08073

| Document brevet cité au rapport de recherche | | Date de publication | Membre(s) de la famille de brevet(s) | Date de publication |
|---|----|------------------------|---|------------------------|
| US 5240893 | A | 31-08-1993 | US 5372981 A | 13-12-1994 |
| US 5945084 | A | 31-08-1999 | AU 8285598 A | 25-01-1999 |
| | | | EP 0994912 A1 | 26-04-2000 |
| | | | JP 2002511899 T | 16-04-2002 |
| | | | WO 9901502 A1 | 14-01-1999 |
| WO 0076011 | A | 14-12-2000 | AU 5604100 A | 28-12-2000 |
| | | | AU 5731400 A | 28-12-2000 |
| | | | EP 1214748 A2 | 19-06-2002 |
| | | | WO 0076014 A2 | 14-12-2000 |
| | | | WO 0076011 A2 | 14-12-2000 |
| US 6218587 | B1 | 17-04-2001 | AU 9134291 A | 17-08-1992 |
| | | | CN 1063480 A | 12-08-1992 |
| | | | DE 69114145 D1 | 30-11-1995 |
| | | | DE 69114145 T2 | 30-05-1996 |
| | | | EP 0567478 A1 | 03-11-1993 |
| | | | ES 2080481 T3 | 01-02-1996 |
| | | | JP 6504280 T | 19-05-1994 |
| | | | MX 9102811 A1 | 01-06-1992 |
| | | | WO 9212113 A1 | 23-07-1992 |